

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

技術表示箇所

2

**H05B 33/14**

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 33 頁)

平成8年(1996)4月1日

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72) 究明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ.

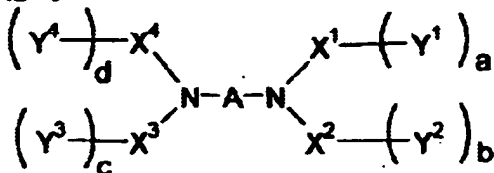
ン丰豊造株式会社内

(57) 【要約】

【解決手段】下記一般式〔１〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式 [1]

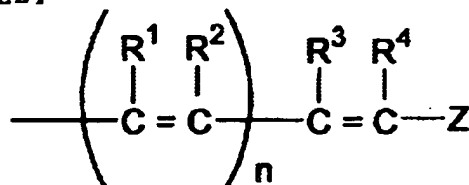
【化1】



〔式中、AおよびX<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式

〔2〕で示される有機基を表す。

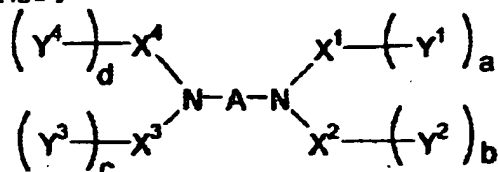
【化2】



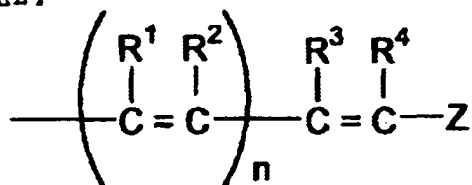
(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、シアノ基を表すか、 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  と  $R^4$  が結合した三重結合を表す。Zは、置換もしくは未置換のアリール基を表す。a~dは、0~2の正の整数を表す。nは、0もしくは1を表す。)]

2

【化1】



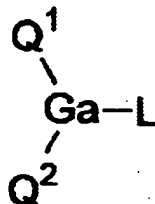
【化2】



【請求項6】 芳香族三級アミン誘導体が、下記一般式〔3〕で示される化合物である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$\begin{array}{ccc} B^4 & & B^1 \\ & \diagdown & / \\ & N-G-N & \\ & / & \diagdown \\ B^3 & & B^2 \end{array}$$

20 【化4】



【従来の技術】有機物質を使用したＥＬ素子は、固体発  
光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が  
有望視され、多くの開発が行われている。一般にＥＬ  
は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構  
成されている。発光は、両電極間に電界が印加される

される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー単位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6〜7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式【1】で示される有機EL素子用材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

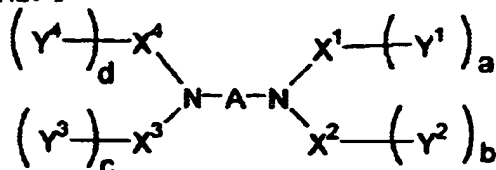
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式【1】で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式【1】

【0007】

【化5】



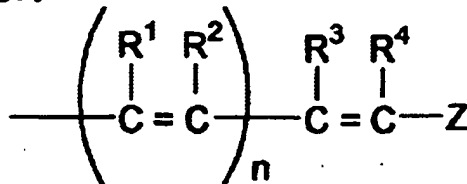
【0008】【式中、AおよびX<sup>1</sup>〜X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のア

記一般式【2】で示される有機基を表す。

一般式【2】

【0009】

【化6】



【0010】（式中、R<sup>1</sup>〜R<sup>4</sup>は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、シアノ基を表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合した三重結合を表す。Zは、置換もしくは未置換のアリール基を表す。a〜dは、0〜2の正の整数を表す。nは、0もしくは1を表す。）

【0011】さらに本発明は、上記一般式【1】においてAが、置換もしくは未置換の炭素原子数10〜20の縮合アリーレン基である上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である。

【0012】さらに本発明は、上記一般式【1】で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

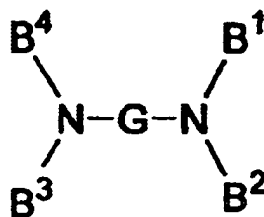
【0013】さらに本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0014】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体および／またはフクロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体が、下記一般式【3】で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式【3】

【化7】



【式中、B<sup>1</sup>〜B<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリール基を表す。Gは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。】

【0016】さらに本発明は、金属錯体化合物もしくは

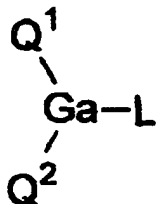
5

間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0017】さらに本発明は、金属鉛化合物が、下記一般式〔4〕で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式〔4〕

〔化8〕



〔式中、 $Q^1$  および  $Q^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、 $L$  は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$  ( $R$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。)、 $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^3$ ) ( $Q^3$  および  $Q^4$  は、 $Q^1$  および  $Q^2$  と同じ意味を表す。) で表される配位子を表す。]

〔発明の実施の形態〕

【0018】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の $A$ および $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。 $A$ および $X^1 \sim X^4$  の具体例は、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ヒレニレン基、チオフェニレン基等のアリーレン基および下記一般式〔5〕もしくは一般式〔6〕で示されるアリーレン基であるがこれらに限定されるものではない。また、炭素原子数10～20の縮合アリーレン基は、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ヒレニレン基のように炭素原子数10～20からなる二価の縮合芳香族環を表す。

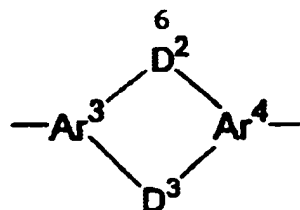
【0019】一般式〔5〕

〔化9〕



【0020】一般式〔6〕

〔化10〕



【0021】ここで、一般式〔5〕および一般式〔6〕の $Ar^1 \sim Ar^4$  は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^4$  の具体例は、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ヒレニレン基、チオフェニレン基等のアリーレン基である。 $D^1 \sim D^3$  は、直接結合または、C、N、H、O、Sから選ばれる1～50個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の結合基である。

【0022】本発明における一般式〔2〕で示される化合物の $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基もしくはシアノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$  の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジロキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3、5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ヒレニル基等がある。一般式〔1〕において、 $a \sim d$ はそれぞれ独立に0～2の正の整数を表し、 $n$ はそれぞれ独立に0もしくは1を表す。

【0023】本発明における一般式〔2〕で示される化合物の $Z$ は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。 $Z$ の具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ヒレニル基、チオフェン基等のアリール基であり、上記アリール基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、 $R^1 \sim R^4$  で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。

7  
 【0024】以下に、本発明の一般式〔1〕の化合物の  
 代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この  
 代表例に限定されるものではない。  
 \* 【0025】  
 【表1】

化合物	化学構造式
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0026】

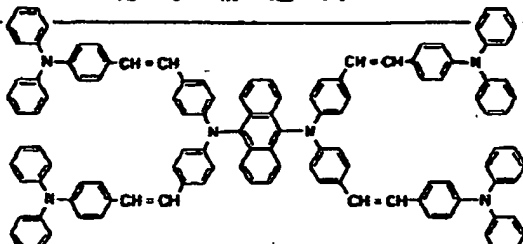
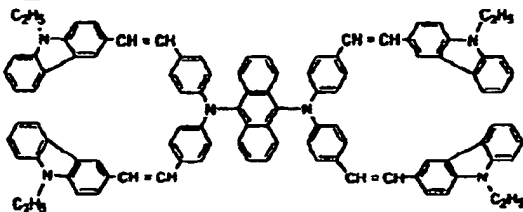
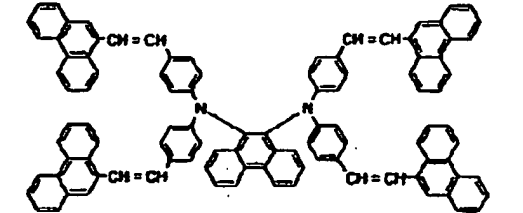
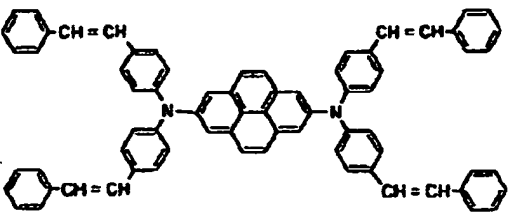
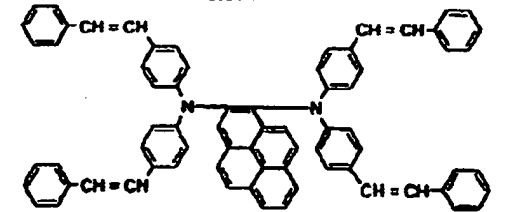
化合物	化学構造式
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

【0027】

化合物	化学構造式
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

【0028】



化合物	化 学 结 构 式
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

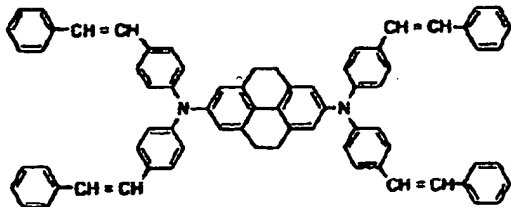
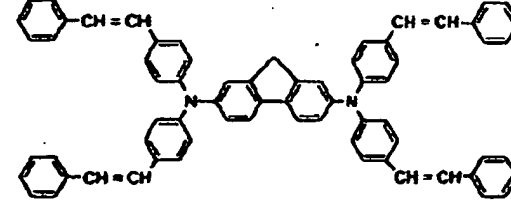
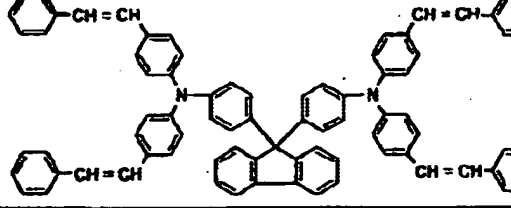
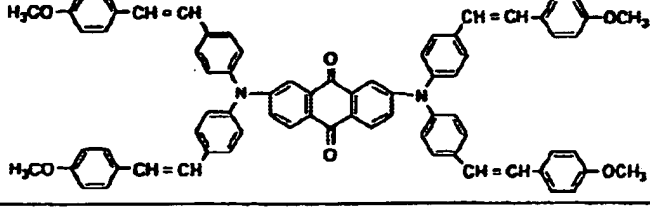
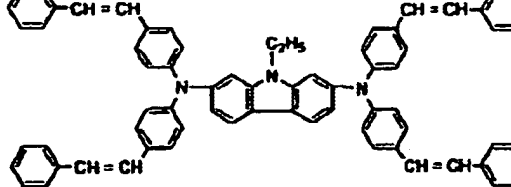
化合物	化学構造式
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	

【0030】

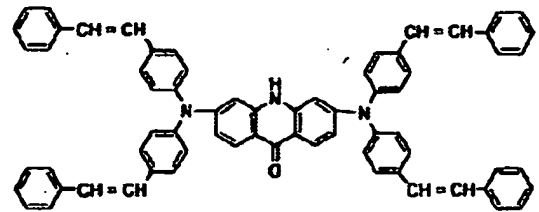
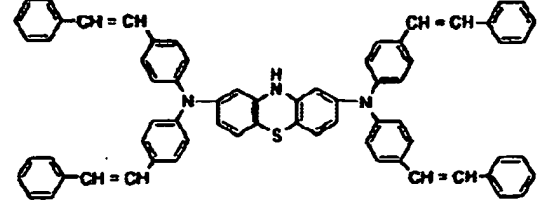
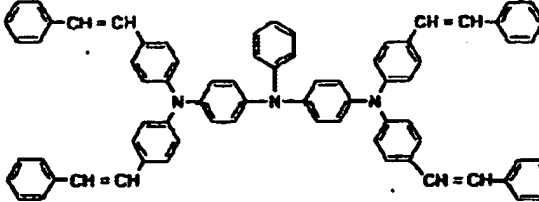
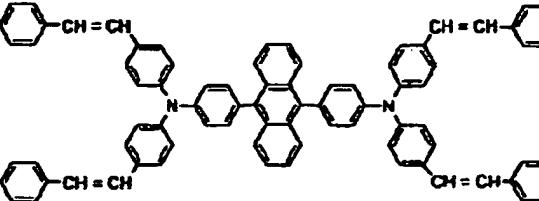
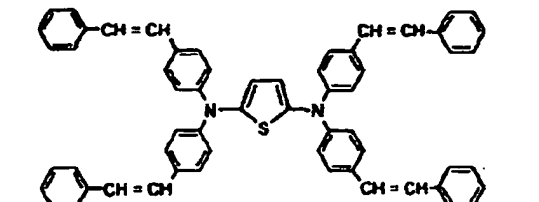
化合物	化学構造式
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

化合物	化学造式
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	

【0032】

化合物	化学構造式
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

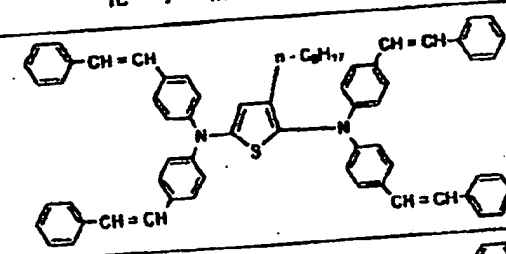
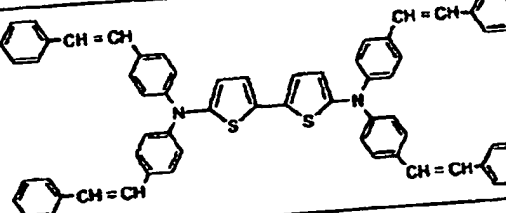
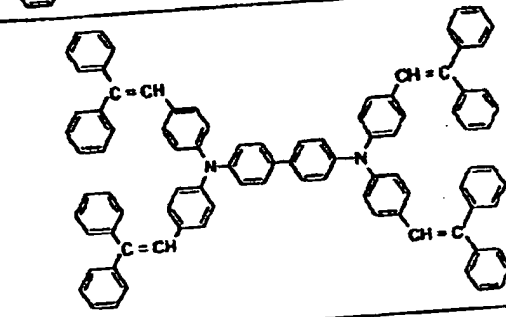
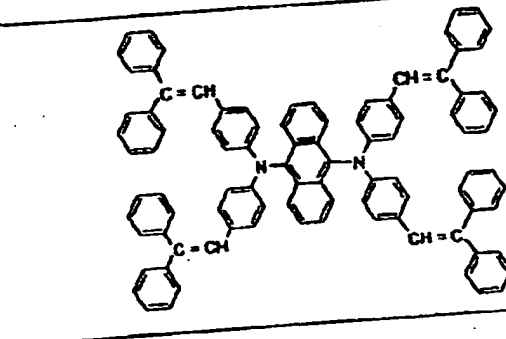
【0033】

化合物	化学 造 式
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	

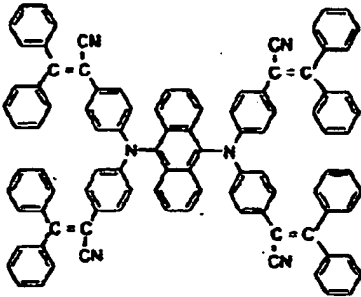
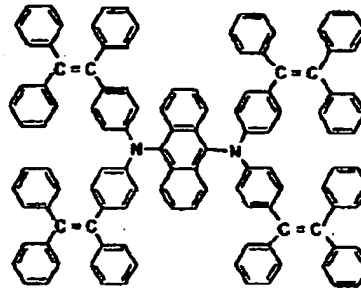
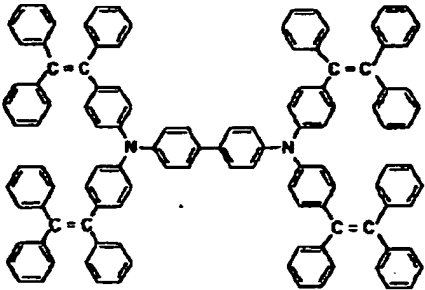
【0034】

(14)

25

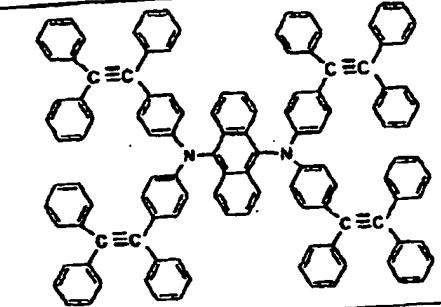
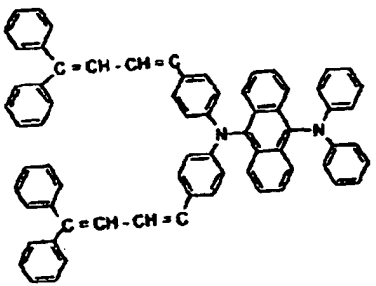
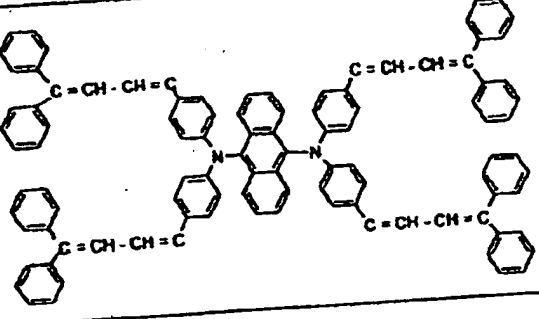
化合物	化学構造式
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	

[0035]

化合物	化学構造式
(50)	
(51)	
(52)	

【0036】



化合物	化学式
(53)	
(54)	
(55)	

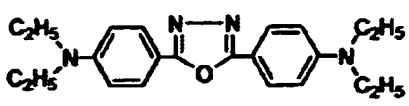
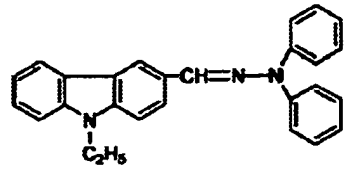
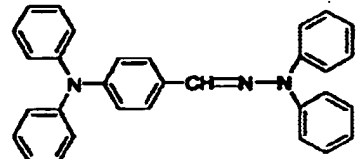
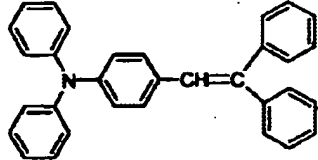
【0037】本発明における一般式〔3〕で示される化合物のB<sup>1</sup>～B<sup>4</sup>の具体例は、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基である。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビレニル基等の窒素原子を含有しても良いアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。Gは、二価のアリーレン基であり、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニル\*

\*レン基、ビレニレン基等の窒素原子を含有しても良い二価のアリーレン基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。

【0038】以下に、効果的な正孔注入材料である本発明の一般式〔3〕の化合物およびその他の材料の代表例を、表2に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0039】

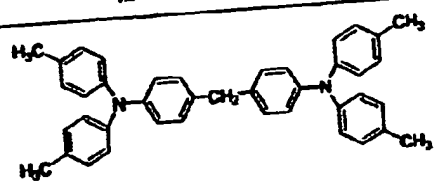
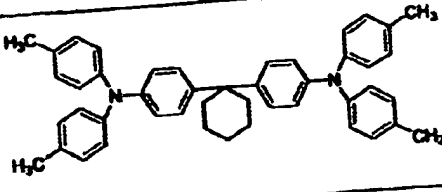
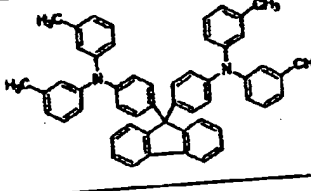
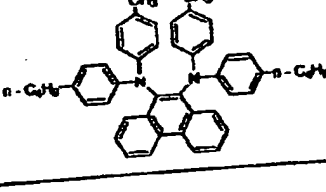
40 【表2】

化合物	化学 造
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

[0040]

化合物	化学構造
A-5	
A-8	
A-7	
A-8	

【0041】

化合物	化学構造
A-9	
A-10	
A-11	
A-12	

【0042】

37

化合物	化学構造
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

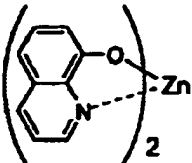
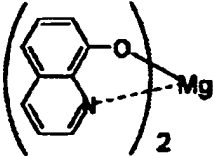
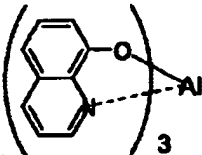
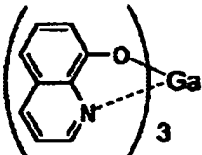
【0043】本発明における一般式〔4〕で示される化合物の $Q^1$ 、 $Q^2$ は、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリジン、8-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、8-ヒドロキシ-5-メチルキノリン、8-ヒドロキシ-3, 5, 7-トリフルオロキノリン等のヒドロキシキノリン誘導体、 $L$ は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$  ( $R$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。)、 $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^3$ ) ( $Q^*$

\*) および $Q^4$ は、 $Q^1$  および $Q^2$ と同じ意味を表す。)を示す。ここで、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基、および $-OR$ 基の $R$ のアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基は、前記の一般式〔2〕で記述した $R^1 \sim R^4$ と同様の基を表す。

【0044】以下に、本発明の有機EL素子に使用する一般式〔4〕の化合物の代表例および電子注入材料の代表例を、表3に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

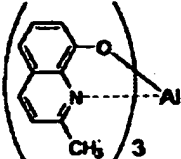
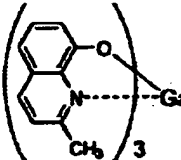
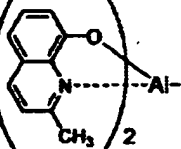
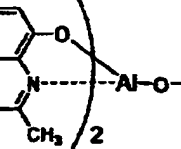
【0045】

【表3】

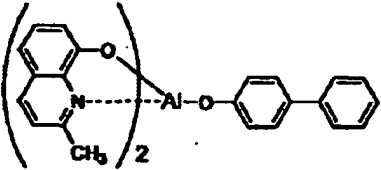
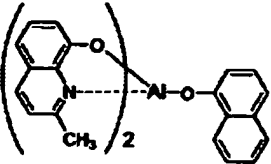
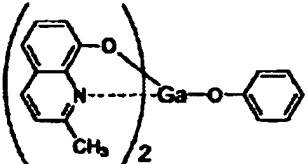
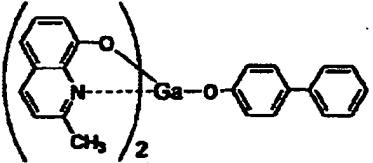
化合物	化 学 式
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	

【0046】

41

化合物	化 学 造
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	

【0047】

化合物	化学構造
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	

【0048】

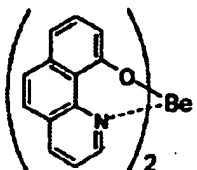
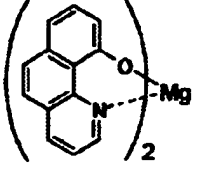
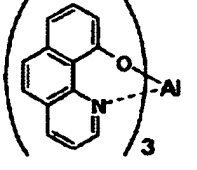
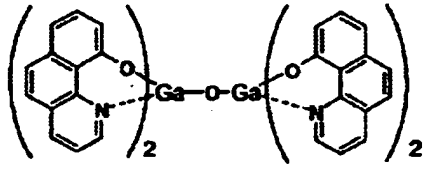


(24)

45

化合物	化学构造
B-13	
B-14	
B-15	
B-18	

【0049】

化合物	化学構造
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	

【0050】

化合物	化学構造
B-21	
B-22	
B-23	
B-24	

【0051】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電場発光性にも優れている。また、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0052】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い発光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性

\* 光材料として発光層に使用することができる。

【0053】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0054】一般式〔1〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレ

タロペリノン、ナフトロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルグジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0055】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチルルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0056】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、一般式〔3〕で示した芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0057】フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClG

c、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフトロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0058】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0059】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好きましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジ

53

ーチアジアゾール、1, 4-ビス〔2-(5-フェニルチアジアゾリル)〕ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス〔2-(5-フェニルトリアゾリル)〕ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0060】本有機EL素子においては、発光層中に、一般式〔1〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0061】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0062】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサ

54

キルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等があげられる。

【0063】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0064】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0065】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用い、更には特定の正孔注入層もしくは電子注入層と組み合わせることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0066】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、懐電灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0067】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等

## 【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

## 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(3)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで130(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度3200(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.95(lm/W)の発光が得られた。

## 【0069】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(8)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで110(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度2200(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.75(lm/W)の発光が得られた。

## 【0070】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(12)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。次いで、表3の化合物(B-10)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着し

た。この素子は、直流電圧5Vで350(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度5400(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.3(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0071】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(16)を真空蒸着して、膜厚50nmに発光層を形成した。次いで、表3の化合物(B-3)を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約410(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度10000(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.6(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0072】実施例5~51

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表4の条件で、正孔注入材料を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表4に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度であり、本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有していた。有機EL素子の素子構成としては、一般式の発光材料に、一般式[3]の正孔注入材料および一般式[4]の電子注入材料を組み合わせた素子が、最も良好な特性を示した。

## 【0073】

## 【表4】

実施例	正孔注入材料	発光材料	電子注入材料	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
5	(A-2)	(8)	(B-3)	4420	33000	4.1
6	(A-8)	(8)	(B-3)	5100	45000	4.2
7	(A-10)	(8)	(B-3)	4800	41000	4.0
8	(A-11)	(8)	(B-3)	5200	38000	3.5
9	(A-12)	(8)	(B-3)	6000	41000	4.0
10	(A-13)	(8)	(B-3)	5800	40000	3.8
11	(A-13)	(8)	(B-3)	6000	41000	3.8
12	(A-14)	(8)	(B-3)	5500	38000	3.5
13	(A-16)	(8)	(B-11)	7700	110000	12.0
14	(A-13)	(8)	(B-11)	4300	55000	7.0
15	(A-13)	(1)	(B-11)	5000	45000	5.9
16	(A-13)	(3)	(B-11)	4400	46000	5.6
17	(A-13)	(4)	(B-11)	4600	51000	5.9
18	(A-13)	(7)	(B-11)	7100	100000	10.0
19	(A-13)	(9)	(B-11)	7600	115000	13.5
20	(A-13)	(10)	(B-11)	7200	104000	10.8
21	(A-13)	(11)	(B-11)	8800	95000	10.1
22	(A-13)	(14)	(B-11)	8500	86000	9.8
23	(A-13)	(15)	(B-11)	7100	115000	13.5
24	(A-13)	(18)	(B-11)	5800	80000	8.8
25	(A-13)	(20)	(B-11)	4900	60000	8.7
26	(A-13)	(21)	(B-11)	8800	75000	7.9
27	(A-13)	(23)	(B-11)	6500	70000	8.9
28	(A-13)	(25)	(B-11)	6800	78000	8.0
29	(A-13)	(27)	(B-11)	6500	81000	8.9
30	(A-13)	(34)	(B-11)	6900	84000	9.1
31	(A-13)	(38)	(B-11)	5800	88000	7.7
32	(A-13)	(43)	(B-11)	8100	82000	7.2
33	(A-13)	(45)	(B-11)	7500	89000	9.9
34	(A-13)	(49)	(B-11)	8000	80000	8.0
35	(A-13)	(51)	(B-11)	7100	95000	9.7
36	(A-13)	(53)	(B-11)	6900	91000	10.5
37	(A-13)	(55)	(B-11)	4500	65000	7.6
38	(A-13)	(8)	(B-1)	4100	58000	6.6
39	(A-13)	(8)	(B-4)	5000	50000	5.9
40	(A-13)	(8)	(B-9)	8000	65000	7.3
41	(A-13)	(8)	(B-12)	7500	108000	11.1
42	(A-13)	(8)	(B-13)	7000	120000	12.6
43	(A-13)	(8)	(B-15)	6200	69000	7.4
44	(A-13)	(8)	(B-16)	5500	70000	6.9
45	(A-13)	(8)	(B-18)	5900	78000	8.0
46	(A-13)	(8)	(B-20)	4300	45000	5.4
47	(A-13)	(8)	(B-21)	4000	32000	4.6
48	(A-13)	(8)	(B-22)	4500	38000	4.3
49	(A-13)	(8)	(B-23)	3300	38000	3.0
50	(A-12)	(8)	(B-24)	6000	81000	8.8
51	(A-8)	(48)	(B-18)	4100	66000	7.2

発光輝度は、素子に直圧5 (V) 印加した時の輝度を示す。

#### 【0074】実施例52

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料 (A-13) を真空蒸着して、膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物 (8) を真空蒸着して膜厚40 nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として (B-11) を真空蒸着して、膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウム：リチウムを50：1の比率の合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5 Vで8000 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度131000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率13.8 (lm/W) の発光が得られた。

#### 【0075】実施例53

ITO電極と化合物 (A-13) との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5 nmの正孔注入層を設ける以外は、

\*の素子は、直流電圧5 Vで10000 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度99000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率10.2 (lm/W) の発光が得られた。

#### 【0076】実施例54

化合物 (A-13) の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚15 nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例48と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5 Vで3500 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度77000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率5.8 (lm/W) の発光が得られた。

#### 【0077】実施例55～64

発光層として、化合物 (8) と表5で示した化合物を100：1の重量比で蒸着した膜厚20 nmの発光層を用する以外は、実施例52と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表6に示す。ここで

施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000 (cd /m<sup>2</sup>) 以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

\*【0078】  
【表5】

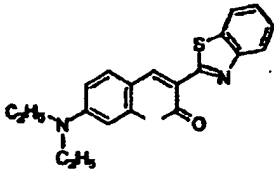
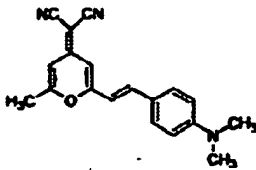
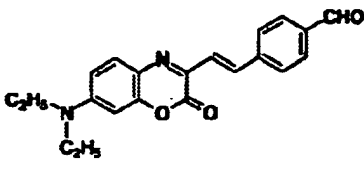
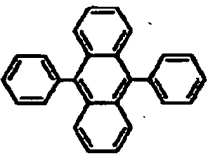
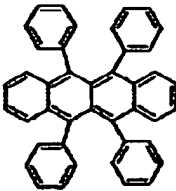
化合物	化 学 造
C-1	
C-2	
C-3	
C-4	
C-5	

【0079】



61

62

化合物	化学構造
C-6	
C-7	
C-8	
C-9	
C-10	

【0080】

\* \* 【表6】

実施例	表5のドーピング材料	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
55	(C-1)	8300	133000	14.0
56	(C-2)	7800	105000	12.8
57	(C-3)	8500	121000	14.1
58	(C-4)	8200	100000	10.8
59	(C-5)	7700	89000	9.9
60	(C-6)	4300	51000	7.8
61	(C-7)	5500	49000	8.1
62	(C-8)	6300	55000	8.9
63	(C-9)	4800	56000	7.7
64	(C-10)	5600	78000	7.9

【0081】本実施例で示された有機EL素子は、発光輝度として10000 (cd/m<sup>2</sup>) 以上であり、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 (mA/cm<sup>2</sup>) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測する

※た。本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、発光材料の蛍光量子効率が極めて高いので、この発光材料を使用した素子においては、低電流印可領域での高輝度発光が可能になり、また、発光層中で一般式【1】の化合物に加えてドーピング材料を使用すること

63

らには、青緑色、緑色および黄色の発光をする一般式

【1】の化合物に、赤色発光もしくは青色発光のドーピング材料を添加することによって、赤色発光もしくは青色発光の発光素子を得ることができた。

【0082】本発明の有機E<sub>L</sub>素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

64

【0083】

【発明の効果】本発明の有機E<sub>L</sub>素子材料を発光材料として使用した有機E<sub>L</sub>素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機E<sub>L</sub>素子を得ることができた。以上により本発明で示した化合物を、有機E<sub>L</sub>素子の少なくとも一層に使用すること、および、本発明の素子構成により形成された有機E<sub>L</sub>素子は、高輝度、高発光効率、長寿命の有機E<sub>L</sub>素子を容易に作製することが可能となった。

(11) Patent Application Publication No. 9-268284

(12) Patent Publication (A)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(43) Date of Publication: October 14, 1997

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> C09K 11/06

H05B 33/14

Request for Examination: Not yet requested

Number of claims: 8

(Total 33 pages)

---

(21) Application No. 8-78501

(22) Date of Filing: April 1, 1996

---

(71) Applicant: 000222118

Toyo Ink Manufacturing Co. Ltd.

2-3-13, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Toshio Enokida

c/o Toyo Ink Manufacturing Co. Ltd.

2-3-13, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Michiko Tamano

c/o Toyo Ink Manufacturing Co. Ltd.

2-3-13, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo

---

(54) [Title of the Invention] Material for organic electroluminescence device  
and organic electroluminescence device using the same

(57) [Abstract]

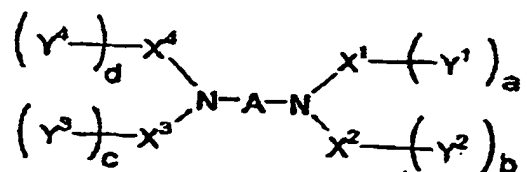
[Subject] To provide a material for an organic electroluminescence device that can  
efficiently emit bright light, is hardly deteriorated, and has high reliability, and an

organic photoluminescence device prepared by using the same.

[Solution] A material, for an organic electroluminescence device, which is shown by general formula [1] below.

General Formula [1]

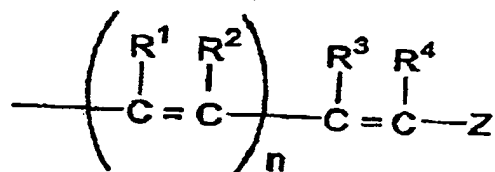
[Formula 1]



(where A and  $X^1$ - $X^4$  are each independently a (substituted) C6-C20 arylene group;  $Y^1$ - $Y^4$  are each independently an organic group shown by general formula [2]).

General Formula [2]

[Formula 2]



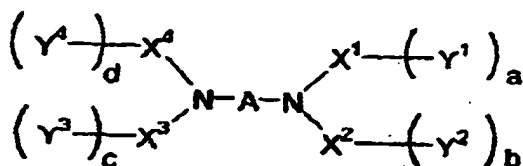
(where  $R^1$ - $R^4$  are hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) aryl group or cyano group, or  $R^1$  and  $R^2$  or  $R^3$  and  $R^4$  can form a linked triple bond; Z is a (substituted) aryl group; a, b, c, and d are each 0, 1 or 2; n is 0 or 1).

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A material, for an organic electroluminescence device, which is shown by general formula [1].

General Formula [1]

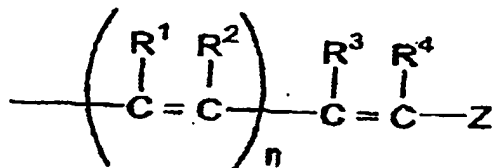
[Formula 1]



(where A and  $X^1$ - $X^4$  are each independently a (substituted) C6-C20 arylene group;  $Y^1$ - $Y^4$  are each independently an organic group shown by general formula [2]).

General Formula [2]

[Formula 2]



(where  $R^1$ - $R^4$  are hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) aryl group or cyano group, or  $R^1$  and  $R^2$  or  $R^3$  and  $R^4$  can form a linked triple bond; Z is a (substituted) aryl group; a, b, c, and d are each 0, 1, or 2; n is 0 or 1).

[Claim 2] A material for an organic electroluminescence device according to claim 1, wherein 'A' is a (substituted) C10-C20 condensed arylene group.

[Claim 3] A material for an organic electroluminescence device according to claim 1 or 2, wherein the material is a luminous material for the device.

[Claim 4] An organic electroluminescence device having, between a pair of

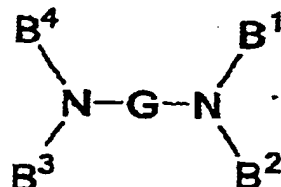
electrode, a luminous layer or a plurality of organic thin film containing a luminous layer, wherein at least one layer contain(s) a material for an organic electroluminescence device according to claim 1, 2 or 3.

[Claim 5] A material for an organic electroluminescence device according to claim 4, wherein a layer containing an aromatic tertiary amine derivative and/or phthalocyanine derivative is formed between a luminous layer and an anode.

[Claim 6] A material for an organic electroluminescence device according to claim 5, wherein the aromatic tertiary amine derivative is a compound shown by general formula [3] below.

General Formula [3]

[Formula 3]



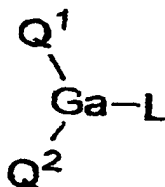
(where B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, and B<sup>4</sup> are each independently a (substituted) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl group; G is a (substituted) arylene group).

[Claim 7] A material for an organic electroluminescence device according to claim 4, 5 or 6, wherein a layer containing a metal complex compound or nitrogen-containing five-membered ring derivative is formed between a luminous layer and an anode.

[Claim 8] A material for an organic electroluminescence device according to claim 4, 5, 6 or 7, wherein the metal complex compound is a compound shown by general formula [4] below.

General Formula [4]

[Formula 4]



(where  $Q^1$  and  $Q^2$  are each independently a (substituted) hydroxyquinolin derivative or a (substituted) hydroxybenzoquinoline derivative; L is a ligand such as halogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group, a (substituted) (nitrogen-containing) aryl group, OR (R is hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group or a (substituted) (nitrogen-containing) aryl group), and  $OGaQ^3(Q^4)$  ( $Q^3$  and  $Q^4$  are the same as  $Q^1$  and  $Q^2$ )).

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a luminous material for an organic electroluminescence (EL) device that is used for a plane light source and display and a luminous device having high brightness.

[0002]

[Prior Art]

An EL device in which an organic material is used is expected to be used as a solid luminous inexpensive large-area full-color display device, and is developed by many engineers. In general, an EL consists of a luminous layer and a pair of counter electrodes that sandwich the layer. Luminescence is a phenomenon caused by the following mechanism: When an electric field is applied between the two electrodes, electrons are implanted from the cathode, and positive holes are implanted from the anode. When the electrons are recombined with the positive holes in the luminous layer,

and the energy level comes back to the valence electron band from the conductive band, excess energy is released as the light.

[0003]

A conventional organic EL device required a higher drive voltage, and luminous brightness and luminous efficiency were lower than an inorganic EL device. In addition, properties of the conventional organic EL device are rapidly deteriorated, and it was not practically used. Recently, an organic EL device was reported which was prepared by laminating thin films which contains an organic compound which has a high fluorescence quantum efficiency and luminesces at a low voltage of 10 V or smaller, and attracts attention (*Applied Physics Letters* 51, 913, 1987). The method described in the paper gives bright green luminescence by using a metal chelate complex in the luminous layer and using an amine-based compound in the positive hole-implanting layer. The brightness is several 1,000 cd/m<sup>2</sup> at a direct current voltage of 6-7 V. The maximal luminous efficiency is 1.51 m/W. The device has properties near those for practical use.

[0004]

Although the luminous strength of the organic EL device has been so far improved by improving the constitution, the device does not have sufficient luminous brightness yet. In addition, the device has only poor stability when used repeatedly, which is a big problem. This was because a metal chelate complex (e.g., tris (8-hydroxyquinolate) aluminum complex) is chemically unstable in electroluminescence, has poor adhesion to the cathode, and is seriously deteriorated by luminescence for a short time. Because of the above-mentioned reasons, it is desired to develop a luminous material, which has an excellent luminous ability and high durability for developing an organic EL device that has high luminous brightness, high luminous efficiency, and excellent stability



when used repeatedly.

[0005]

[Problems which the Invention Attempts to Solve]

The object of the present invention is to provide an organic EL device that has high luminous brightness and excellent stability when used repeatedly. After zealous research, the applicants found that an organic EL device which was prepared by using, in one layer or more, the material for the organic EL device which is shown by general formula [1] has high luminous brightness, high luminous efficiency, and excellent stability when used repeatedly, and could publish this invention.

[0006]

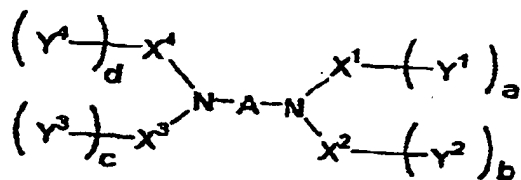
[Mean for Solving the Problem]

The present invention is related to a material, for an organic electroluminescence device, which is shown by general formula [1].

[0007]

General Formula [1]

[Formula 5]



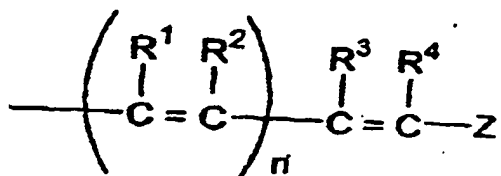
[0008]

(where A and X<sup>1</sup>-X<sup>4</sup> are each independently a (substituted) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arylene group; Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> are each independently an organic group shown by general formula [2]).

[0009]

General Formula [2]

[Formula 6]



[0010]

(where R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> are hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) aryl group or cyano group, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> or R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> can form a linked triple bond; Z is a (substituted) aryl group; a, b, c, and d are each 0, 1, or 2; n is 0 or 1).

[0011]

Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 1, wherein 'A' is a (substituted) C10-C20 condensed arylene group.

[0012]

Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 1 or 2, wherein the material is a luminous material for the device.

[0013]

Further, the present invention is related to an organic electroluminescence device having, between a pair of electrode, a luminous layer or a plurality of organic thin film containing a luminous layer, wherein at least one layer contain(s) a material for an organic electroluminescence device according to claim 1, 2 or 3.

[0014]

Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 4, wherein a layer containing an

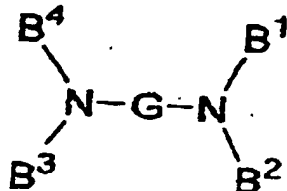
aromatic tertiary amine derivative and/or phthalocyanine derivative is formed between a luminous layer and an anode.

[0015]

Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 5, wherein the aromatic tertiary amine derivative is a compound shown by general formula [3] below.

General Formula [3]

[Formula 7]



(where B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, and B<sup>4</sup> are each independently a (substituted) C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl group; G is a (substituted) arylene group).

[0016]

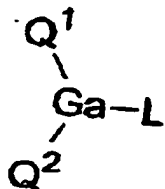
Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 4, 5 or 6, wherein a layer containing a metal complex compound or nitrogen-containing five-membered ring derivative is formed between a luminous layer and an anode.

[0017]

Further, the present invention is related to a material for an organic electroluminescence device according to claim 4, 5, 6 or 7, wherein the metal complex compound is a compound shown by general formula [4] below.

General Formula [4]

[Formula 8]



(where  $Q^1$  and  $Q^2$  are each independently a (substituted) hydroxyquinolin derivative or a (substituted) hydroxybenzoquinoline derivative; L is a ligand such as halogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group, a (substituted) (nitrogen-containing) aryl group, OR (R is hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group or a (substituted) (nitrogen-containing) aryl group), and  $OGaQ^3$  ( $Q^4$ ) ( $Q^3$  and  $Q^4$  are the same as  $Q^1$  and  $Q^2$ )).

[Embodiments of the Invention]

[0018]

A,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  and  $X^4$  in the compound shown by general formula [1] in the present invention are each independently a (substituted) C6-C20 arylene group such as phenylene group, biphenylene group, terphenylene group, naphthylene group, anthrylene group, phenanthrylene group, fluorenylene group, pyrenylene group, and thiophenylene group, and an arylene group shown by general formula [5] or [6], but not limited to these. A C10-C20 condensed arylene group is a C10-C20 divalent condensed aromatic ring such as naphthalene group, anthrylene group, phenanthrylene group, fluorenylene group, and pyrenylene group.

[0019]

General Formula [5]

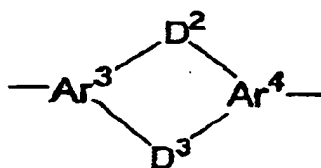
[Formula 9]



[0020]

General Formula [6]

[Formula 10]



[0021]

$\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ , and  $\text{Ar}^4$  shown by general formulas [5] and [6] are independently a (substituted) C6-C20 arylene group such as phenylene group, biphenylene group, terphenylene group, naphthylene group, anthrylene group, phenanthrylene group, fluorenylene group, pyrenylene group, and thiophenylene group.  $\text{D}^1$ ,  $\text{D}^2$  and  $\text{D}^3$  are a direct bond or a divalent bond which is selected from a set of chemically consistent groups consisting of 1-50 atom(s) selected from C, N, H, O and S.

[0022]

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$  in the compound shown by general formula [2] in the present invention are each independently hydrogen atom, (substituted) alkyl groups, or (substituted) aryl groups or cyano group. The (substituted) alkyl groups include methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, *sec*-butyl group, *tert*-butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group, stearyl group, 2-phenylisopropyl group, trichloromethyl group, trifluoromethyl group, benzyl group, -phenoxybenzyl group, -dimethylbenzyl group, -methylphenylbenzyl group, ditrifluoromethylbenzyl group, triphenylmethyl group, -benzyloxybenzyl group, and the like. The (substituted) aryl groups include phenyl group, 2-methylphenyl group, 3-methylphenyl group, 4-methylphenyl group, 4-ethylphenyl group, biphenyl group, 4-

methylbiphenyl group, 4-ethylbiphenyl group, 4-cyclohexylbiphenyl group, terphenyl group, 3,5-dichlorophenyl group, naphthyl group, 5-methylnaphthyl group, anthryl group, pyrenyl, and the like. In general formula [1], a, b, c, and d are each independently 0, 1, or 2; n is independently 0 or 1.

[0023]

Z in the compound shown in general formula [2] in the present invention is a (substituted) C6-C20 aryl group such as phenyl group, biphenyl group, terphenyl group, naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, fluorenyl group, pyrenyl group, and thiophenyl group. The substituent groups include alkyl group and aryl group shown by formula  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , or  $R^4$  as well as alkoxy group, amino group, cyano group, hydroxyl group, carboxyl group, ether group, ester group, and the like. X

[0024]

Representative compounds shown by general formula [1] of the present invention are shown in Table 1, but the present invention is not limited to these compounds.

[0025]

[Table 1]

[0025]

[表1]

Compounds	Formula
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

[0026]

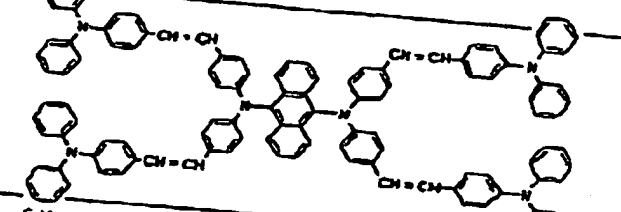
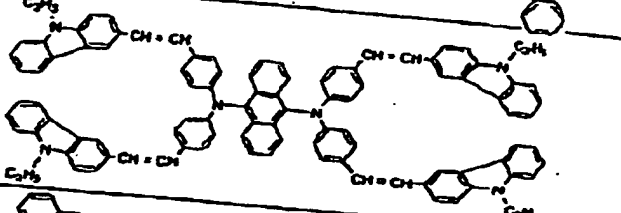
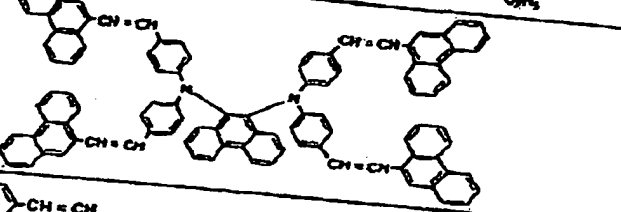
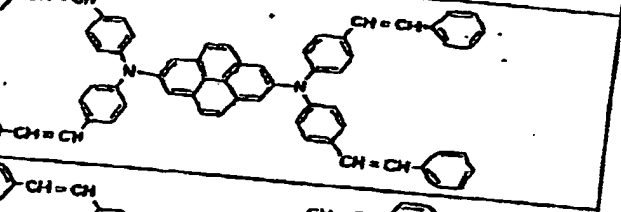
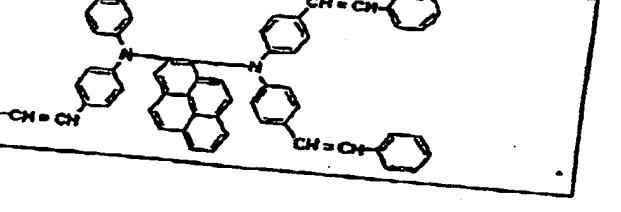
Compounds	Formulas
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

0027]



Compounds	Formula
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

[0028]

Compounds	Formula
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

[0029]

Compounds	Formula
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	

[0030]

Compounds	Formula
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

[0031]

Compounds	Formula
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	

[0032]

Compounds	Formula
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

[0039]

Compounds	Formulas
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	

[0034]

Compounds	Formula
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	

[0035]



Compounds	Formula
(50)	
(51)	
(52)	

[0036]

Compounds	Formula
(53)	
(54)	
(55)	

[0037]

Specific examples of compounds  $B^1 \sim B^4$  shown in general formula [3] in the present invention are a (substituted) C6-C20 aryl group.

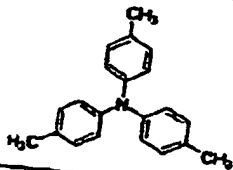
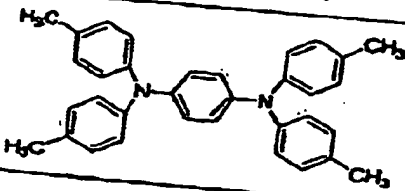
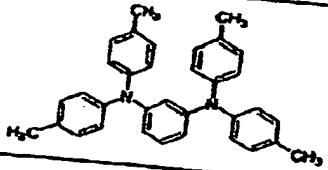
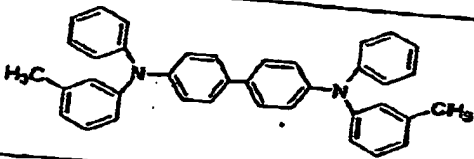
Specifically, phenyl group, biphenyl group, terphenyl group, naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, fluorenyl group, pyrenyl group, etc. and aryl group which may contain nitrogen atom and each of aryle group may have substituted group. G represents dihydric arylene group such as phenylene group, biphenylene group, terphenylene group, naphthylene group, anthrylene group, phenanthrylene group, fluorenylene group, pyrenylene group, and dihydric arylene group which may contain nitrogen atom and each of aryle group may have substituted group.

[0038]

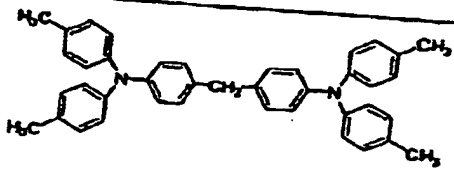
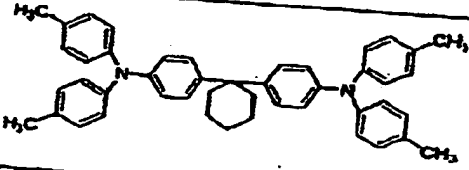
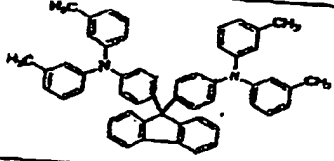
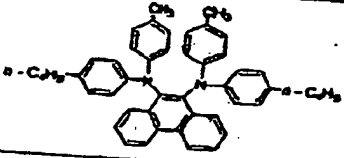
Representative hole injection compounds shown by general formula [3] of the present invention are shown in Table 2, but the present invention is not limited to these compounds.

Compounds	Formula
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

[0040]

Compounds	Formula
A-5	
A-6	
A-7	
A-8	

[0041]

Compounds	Formula
A-9	
A-10	
A-11	
A-12	

{0042}

Compounds	Formula
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

[0043]

In the compound shown by general formula [4] in the present invention,  $Q^1$  and  $Q^4$  are each a hydroxyquinolin derivative such as 8-hydroxyquinoline, 8-hydroxyquinaldine, 8-hydroxy-2-phenylquinoline, 8-hydroxy-5-methylquinoline, and 8-hydroxy-3,5,7-trifluoroquinoline, and L is a halogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group, a (substituted) (nitrogen atom-containing) aryl group, OR (R is hydrogen atom, a (substituted) alkyl group, a (substituted) cycloalkyl group, or a (substituted) (nitrogen atom-containing) aryl group),  $OGaQ^3$  ( $Q^4$ ) ( $Q^3$  and  $Q^4$  are the same as  $Q^1$  and  $Q^2$ ), wherein the aryl group which can contain a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, (nitrogen atom-containing) aryl group, alkyl group R of OR group are the same groups as  $R^1$ - $R^4$  which were described in general formula [2].

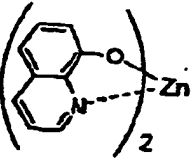
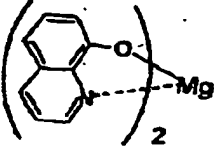
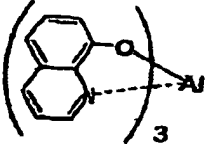
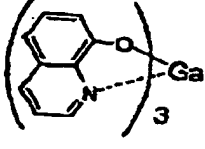
[0044]

Table 3 below illustrates representative compounds shown by general formula [4] used for an organic EL device according to the present invention and representative electron-implanting materials, but the present invention is not limited to these representatives.

[0045]

[Table 3]

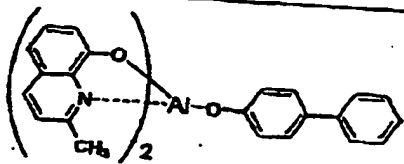
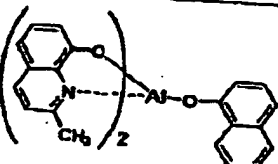
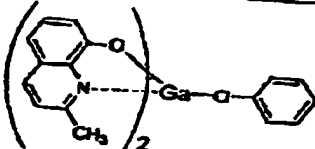
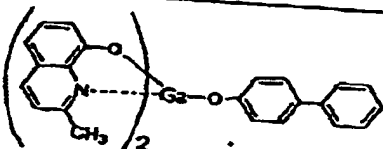


Compounds	Formula
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	

[0046]

Compounds	Formula
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	

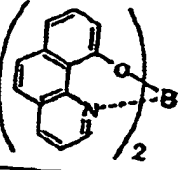
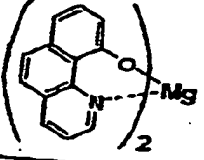
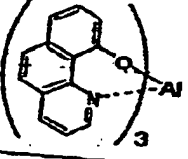
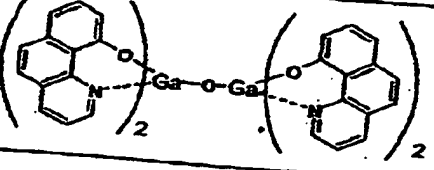
[0047]

Compounds	Formula
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	

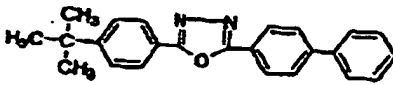
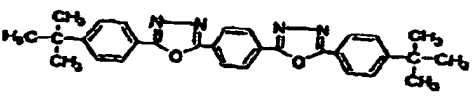
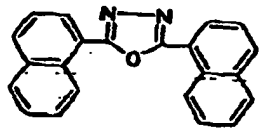
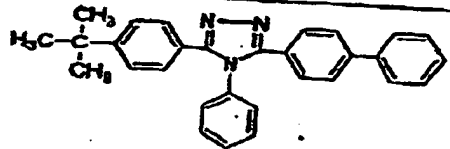
[0048]

Compounds	Formula
B-13	
B-14	
B-15	
B-16	

[0049]

Compounds	Formula
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	

[0050]

Compounds	Formula
B-21	
B-22	
B-23	
B-24	

[0051]

The compound shown by general formula [1] in the present invention gives strong luminescence in a solid state, and has an excellent electroluminescence property. The compound has excellent positive hole implantability and positive hole transportability from a metal electrode or organic thin film, and both excellent electron implantability and electron transportability from a metal electrode or organic thin film layer, so that the compound can be effectively used as a luminous material, and other positive hole-transporting material, electron-transporting material, or doping material can be used together.

[0052]

The organic EL device is a device that was obtained by forming a layer of organic thin film or more between anode and cathode. A monolayered-type organic EL device has a luminous layer between anode and cathode. The luminous layer contains a luminous material and optionally a positive hole-implanting material or electron-implanting material in order to transport positive holes which were implanted from anode or electrons which were implanted from cathode to the luminous material. However, the luminous material according to the present invention has very high luminous quantum efficiency, high positive hole transportability and electron transportability, and can form a smooth thin film, so that it is possible to form a luminous layer only with the luminous material according to the present invention. A multilayered-type organic EL device is a lamination having the multilayered structure such as (anode/positive hole-implanting layer/luminous layer/cathode), (anode/luminous layer/electron-implanting layer/cathode), and (anode/positive hole-implanting layer/luminous layer/electron-implanting layer/cathode). The compound shown by general formula [1] has a high luminous property, positive hole

implantability, positive hole transportability, electron implantability, and electron transportability, so that the compound can be used for a luminous layer as a luminous material.

[0053]

For the luminous layer, if necessary, known luminous material(s), doping material(s), positive hole-implanting material(s), and electron-implanting material(s) can be used in addition to the compound shown by general formula [1]. Making an organic EL device have multilayered structure can prevent the reduction of the brightness and life caused by quenching. If necessary, a combination of a luminous material, a doping material, a positive hole-implanting material, and an electron-implanting material can be used. In addition, the luminous brightness and luminous efficiency can be enhanced and/or red or blue luminescence can also be obtained by selecting a doping material. In addition, each of a positive hole-implanting layer, a luminous layer, and an electron-implanting layer can consist of two or more layers. In that case, in the case of the positive hole-implanting layer, the layer into which positive holes are implanted from the electrode is called 'positive hole-implanting layer', and the layer that receives positive holes from the positive hole-implanting layer and transports positive holes to the luminous layer is called 'positive hole-transporting layer'. Similarly, in the case of the electron-implanting layer, the layer into which electrons are implanted from the electrode is called 'electron-implanting layer', and the layer that receives electrons from the electron-implanting layer and transports electrons to the luminous layer is called 'electron-transporting layer'. Each of these layers is selected for use considering factors such as energy level of material, thermostability, and adhesion to an organic layer or metal electrode.

[0054]



Luminous materials and doping materials which can be used for a luminous layer together with the compound shown by general formula [1] include anthracene, naphthalene, phenanthrene, pyrene, tetracene, coronene, chrysene, fluorescein, perylene, phthaloperylene, perynone, phthaloperynone, naphthaloperynone, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, cumarin, oxadiazole, aldazine, bisbenzoxazolin, bisstyryl, pyrazine, cyclopentadiene, quinoline metal complex, aminoquinoline metal complex, benzoquinoline metal complex, imine, diphenylethylene, vinylanthracene, diaminocarbazole, pyran, thiopyran, polymethine, melocyanine, imidazole-chelated oxinoid compounds, quinacridone, rublen, fluorescent dyes, and the like, but are not limited to these.

[0055]

For a positive hole-implanting material, compounds are used which have an ability of transporting positive holes, an effect of implanting positive holes from the anode, an excellent effect of implanting positive holes to a luminous layer or luminous material, an ability of preventing the transfer of excitons which were formed in the luminous layer to an electron-implanting layer or electron-implanting material, and excellent abilities of forming a thin film. Such compounds include phthalocyanine derivatives, naphthalocyanine derivatives, porphyrin derivatives, oxazole, oxadiazole, triazole, imidazole, imidazolone, imidazolethione, pyrazolin, pyrazolone, tetrahydroimidazole, oxazole, oxadiazole, hydrazone, acylhydrazone, polyaryllalkane, stilbene, butadiene, benzidine-type triphenylamine, styrylamine-type triphenylamine, diamine-type triphenylamine, derivatives thereof, polymers such as polyvinylcarbazole, polysilane, and electroconductive polymers, and the like, but are not limited to these.

[0056]

Among positive hole-implanting materials that can be used in the organic EL device

according to the present invention, more effective positive hole-implanting materials are aromatic tertiary amine derivatives shown by general formula [3] or phthalocyanine derivative. The aromatic tertiary amine derivatives include triphenylamine, tritoluylamine, toluyldiphenylamine, N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N,N',N'-(4-methylphenyl)-1,1'-phenyl-4,4'-diamine, N,N,N',N'-(4-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N'-diphenyl-N,N'-dinaphthyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N'-(methylphenyl)-N,N'-(4-n-butylphenyl)-phenanthrene-9,10-diamine, N,N-bis(4-di-4-toluylamino-phenyl)-4-phenyl-cyclohexane, and the like, oligomers and polymers having a skeleton of these aromatic tertiary amines, and the like, but are not limited to these compounds.

[0057]

The phthalocyanine (Pc) derivatives include H<sub>2</sub>Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc, and the like, and naphthalocyanine derivatives, and the like, but are not limited to these compounds.

[0058]

For electron-implanting materials, compounds are used which have an ability of transporting electrons, an effect of implanting positive holes from the cathode, and an excellent effect of implanting electrons to a luminous layer or luminous material, and an excellent ability of preventing the transfer of excitons formed in the luminous layer to a positive hole-implanting layer and forming a thin film. The compounds include fluorenone, anthraquinodimethane, diphenoquinone, thiopyranoxide, oxazole, oxadiazole, triazole, imidazole, perylenetetracarboxylic acid, fluorenylidene methane, anthraquinodimethane, anthrone, and the like, and derivatives of these compounds, but are not limited to these compounds. In addition, it is possible to sensitize the organic

EL device by adding an electron-receiving material to the electron-implanting material and/or adding an electron-donating material to the electron-implanting material.

[0059]

More effective electron-implanting materials for the organic EL device according to the present invention are metal complex compounds or nitrogen-containing five-membered ring derivatives. The metal complex compounds include 8-hydroxyquinolate lithium, bis (8-hydroxyquinolate) zinc, bis (8-hydroxyquinolate) copper, bis (8-hydroxyquinolate) manganese, tris (8-hydroxyquinolate) aluminum, tris (2-methyl-8-hydroxyquinolate) aluminum, tris (8-hydroxyquinolate) gallium, bis (10-hydroxybenzo[h]quinolate) beryllium, bis (10-hydroxybenzo[h]quinolate) zinc, bis (2-methyl-8-quinolate) chlorogallium, bis (2-methyl-8-quinolate) (o-cresolate) gallium, bis (2-methyl-8-quinolate) (1-naphtholate) aluminum, bis (2-methyl-8-quinolate) (2-naphtholate) gallium, and the like, but are not limited to these compounds. The nitrogen-containing five-membered ring derivatives are preferably oxazole, thiazole, oxadiazole, thiadiazole, or triazole derivatives, such as 2,5-bis (1-phenyl)-1,3,4-oxazole, dimethyl POPOP, 2,5-bis (1-phenyl)-1,3,4-thiazole, 2,5-bis (1-phenyl)-1,3,4-oxadiazole, 2-(4'-*tert*-butylphenyl)-5-(4''-biphenyl) 1,3,4-oxadiazole, 2,5-bis (1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole, 1,4-bis [2-(5-phenyloxadiazolyl)] benzene, 1,4-bis [2-(5-phenyloxadiazolyl)-4-*tert*-butylbenzene], 2-(4'-*tert*-butylphenyl)-5-(4''-biphenyl)-1,3,4-thiadiazole, 2,5-bis (1-naphthyl)-1,3,4-thiadiazole, 1,4-bis [2-(5-phenylthiadiazolyl)]benzene, 2-(4'-*tert*-butylphenyl)-5-(4''-biphenyl)-1,3,4-triazole, 2,5-bis (1-naphthyl)-1,3,4-triazole, 1,4-bis [2-(5-phenyltriazolyl)]benzene, and the like, but are not limited to these compounds.

[0060]

For the organic EL device according to the present invention, at least one material

selected from the group comprising luminous material, doping material, positive hole-implanting material, and electron-implanting material can be incorporated in addition to the compound shown by general formula [1] in the same luminous layer. In addition, it is possible to provide a protecting layer on the surface of the organic EL device obtained by the present invention and/or to protect the whole device with silicone oil, resin, and so on to enhance the stability of the device against temperature, humidity, atmosphere, and so on.

[0061]

For electroconductive materials used for the anode in organic EL device, materials having a work function larger than 4 eV are suitable such as carbon, aluminum, vanadium, iron, cobalt, nickel, tungsten, silver, gold, platinum, palladium, and the like, alloy of these materials, metal oxides such as tin oxide and indium oxide used for ITO substrate and NESA substrate, and organic electroconductive resins such as polythiophene and polypyrrole. For electroconductive materials used for the cathode, materials having a work function smaller than 4 eV are suitable such as magnesium, calcium, tin, lead, titanium, yttrium, lithium, ruthenium, manganese, aluminum, and the like, and alloys of these metals, but are not limited to these. The alloys include magnesium/silver, magnesium/indium, lithium/aluminum, and the like, but are not limited to these. The ratio of each alloy is appropriately selected depending on the temperature, the atmosphere, and the degree of vacuum, and so on of the depositing source. Each of the anode and cathode can be formed, if necessary, to have two layers or more.

[0062]

It is desirable that at least one side of the organic EL device is sufficiently transparent in the luminous wavelength range to permit efficiently luminescing, and

that the substrate is also transparent. In addition, it is desirable that the substrate is transparent. A transparent electrode is set so as to give predetermined transparency by a method such as vapor deposition and sputtering using the above-mentioned electroconductive material. It is desirable that the electrode of the luminous plane has a light transmittance of 10% or higher. Any substrate can be used as long as it has sufficient mechanical strength, heat resistance, and transparency such as glass substrate and transparent resin film made of a polymer such as polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-vinyl alcohol copolymer, polypropylene, polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinyl chloride), poly(vinyl alcohol), poly(vinyl butyral), nylon, poly(ether ether ketone), polysulfone, poly(ether sulfone), tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, poly(vinyl fluoride), tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride), polyester, polycarbonate, polyurethane, polyimide, polyetherimide, polyimide, and polypropylene.

[0063]

Each layer of the organic EL device related to the present invention can be formed by either the dry film-making method such as vacuum deposition, sputtering, plasma, and ion plating, or the wet film-making method such as spin coating, dipping, and flow coating. Although there is no strict limitation concerning the film thickness, it is recommended to set an appropriate film thickness. If the film is too thick, it requires a large application voltage to obtain a predetermined output, so that the efficiency becomes bad. If the film is too thin, a pinhole and the like can be generated, so that sufficient luminescence brightness is not obtained even if the electric field is applied. The normal film thickness is preferably between 5 nm and 10  $\mu\text{m}$ , more preferably between 10 nm and 0.2  $\mu\text{m}$ .

[0064]

In the case of the wet filmmaking method, a film is formed by dissolving or dispersing a material for forming each film in an appropriate solvent such as ethanol, chloroform, tetrahydrofuran, and dioxane. In addition, for any organic thin film layer, to improve a filmmaking property and/or preventing the formation of a pinhole, an appropriate resin or additive can be used. The resin includes insulating resin such as polystyrene, polycarbonate, #1, polyester, polyamide, polyurethane, polysulfone, poly (methyl methacrylate), poly (methyl acrylate), and cellulose, and copolymer of these, photoconductive resin such as poly-N-vinylcarbazole and polysilane, and electroconductive resin such as polythiophene and polypyrrole. The additive includes antioxidant, UV-absorbing agent, plasticizer, and so on.

[0065]

As described above, properties of an organic EL device such as luminous efficiency and luminous brightness can be improved by using a compound according to the present invention for the luminous layer of the organic EL device in combination with a specific positive hole-implanting layer or electron-implanting layer. In addition, this device is very stable against heat and current, gives luminous brightness, which can be practically used at a low drive voltage, and could permit reducing the deterioration, which has been a big problem so far.

[0066]

The organic EL device according to the present invention can be used as a flat panel display and planar phosphor for the television on the wall, a light source for copier, printer, liquid crystal display, and meter, displaying plate, marker lamp, and the like, and has a very high industrial value.

[0067]

The material according to the present invention can be used also in the field of organic EL device, electrophotographic photoreceptor, photoelectrically exchanging device, solar battery, image sensor, and so on.

[0068]

#### [Embodiments]

The present invention is described below using the following Examples in more detail.

#### Example 1

Onto a washed glass plate having an ITO electrode, a solution of the compound shown in Table 1(3) as a luminous material, 2,5-bis (1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole, and polycarbonate resin (Panlite K-1300, Teijin Chemicals Ltd.) at a weight ratio of 5:3:2 in tetrahydrofuran was spin-coated to form a luminous layer having a thickness of 100 nm. Onto the obtained luminous layer, an alloy obtained by mixing magnesium and silver at a ratio of 10:1 was coated to form an electrode having a thickness of 150 nm to give an organic EL device. The obtained device gave luminescence of 130 cd/m<sup>2</sup> at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of 3,200 cd/m<sup>2</sup>, and a luminous efficiency of 0.95 lm/W.

[0069]

#### Example 2

Onto a washed glass plate having an ITO electrode, the compound (8) shown in Table 1 was vacuum-deposited to form a luminous layer having a thickness of 100 nm. Onto the obtained luminous layer, an alloy obtained by mixing magnesium and silver at a ratio of 10:1 was coated to form an electrode having a thickness of 150 nm to give an organic EL device. The luminous layer was deposited in a vacuum at 10<sup>-6</sup> Torr with the temperature of the substrate being room temperature. The obtained device gave

luminescence of  $110 \text{ cd/m}^2$  at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of  $2,200 \text{ cd/m}^2$ , and a luminous efficiency of  $0.75 \text{ lm/W}$ .

[0070]

#### Example 3

Onto a washed glass plate having an ITO electrode, a solution of the compound shown in Table 1(12) in methylene chloride was spin-coated to form a luminous layer having a thickness of 50 nm. Then, the compound shown in Table 3(B-10) was vacuum-deposited to form an electron-implanting layer having a thickness of 30 nm. Onto the obtained electron-implanting layer, an alloy obtained by mixing magnesium and silver at a ratio of 10:1 was coated to give an electrode having a thickness of 100 nm to give an organic EL device. The luminous layer was deposited in a vacuum at  $10^{-6}$  Torr with the temperature of the substrate being room temperature. The obtained device gave green luminescence of  $350 \text{ cd/m}^2$  at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of  $5,400 \text{ cd/m}^2$ , and a luminous efficiency of  $1.3 \text{ lm/W}$ .

[0071]

#### Example 4

Onto a washed glass plate having an ITO electrode, a solution of the compound shown in Table 1(16) was vacuum-deposited to form a luminous layer having a thickness of 50 nm. Then, the compound shown in Table 3(B-3) was vacuum-deposited to form an electron-implanting layer having a thickness of 10 nm. Onto the obtained electron-implanting layer, an alloy obtained by mixing magnesium and silver at a ratio of 10:1 was coated to give an electrode having a thickness of 100 nm to give an organic EL device. The positive hole-implanting layer and luminous layer were deposited in a vacuum at  $10^{-6}$  Torr with the temperature of the substrate being room temperature. The obtained device gave green luminescence of  $410 \text{ cd/m}^2$  at a direct current voltage of 5V,



the highest brightness of 10,000 cd/m<sup>2</sup>, and a luminous efficiency of 1.6 lm/W.

[0072]

#### Examples 5-51

On a washed glass plate having an ITO electrode, each of the positive hole-implanting materials was vacuum-deposited under each of the conditions shown in Table 4 to form a positive hole-implanting layer having a thickness of 30 nm. Then, each of the luminous materials was vacuum-deposited to form a luminous layer having a thickness of 30 nm. Onto the obtained layer, an alloy obtained by mixing magnesium and silver at a ratio of 10:1 was coated to give an electrode having a thickness of 150 nm to give an organic EL device. Each of the layers was deposited in a vacuum at 10<sup>-6</sup> Torr with the temperature of the substrate being room temperature. Properties of the obtained devices are summarized in Table 4. Values of luminous brightness were measured at a direct current voltage of 5V. All the highest brightness were 10,000 cd/m<sup>2</sup> or higher. A device prepared by combining a luminous material shown by general formula #2, a positive hole-implanting material shown by general formula [3], and an electron-implanting material shown by general formula [4] gave the most excellent properties.

(0073)

[Table 4]

Embodiments	Hole injection material	Luminescent material	Electron injection material	Luminescent brightness (cd/s <sup>2</sup> )	Max. luminescent brightness (cd/s <sup>2</sup> )	Luminescence efficacy (lm/w)
5	(A-2)	(8)	(B-3)	4420	33000	4.1
6	(A-8)	(8)	(B-3)	3100	45000	4.2
7	(A-10)	(8)	(B-3)	4800	41000	4.0
8	(A-11)	(8)	(B-3)	5200	38000	3.5
9	(A-12)	(8)	(B-3)	6000	41000	4.0
10	(A-13)	(8)	(B-3)	5800	40000	3.9
11	(A-14)	(8)	(B-3)	6000	41000	3.8
12	(A-16)	(8)	(B-2)	6500	38000	3.5
13	(A-13)	(8)	(B-11)	7700	110000	12.0
14	(A-13)	(1)	(B-11)	4300	55000	7.0
15	(A-12)	(3)	(B-11)	5000	45000	5.9
16	(A-13)	(4)	(B-11)	4400	46000	5.6
17	(A-13)	(7)	(B-11)	4400	51000	3.9
18	(A-13)	(8)	(B-11)	7100	100000	10.0
19	(A-13)	(10)	(B-11)	7800	115000	13.5
20	(A-13)	(11)	(B-11)	7200	104000	10.8
21	(A-13)	(14)	(B-11)	8400	95000	10.1
22	(A-13)	(15)	(B-11)	8500	88000	9.8
23	(A-13)	(18)	(B-11)	7100	115000	13.6
24	(A-13)	(20)	(B-11)	5800	80000	8.8
25	(A-13)	(21)	(B-11)	4900	80000	8.7
26	(A-13)	(22)	(B-11)	6800	75000	7.9
27	(A-13)	(25)	(B-11)	8500	70000	8.9
28	(A-13)	(27)	(B-11)	6800	78000	8.0
29	(A-13)	(34)	(B-11)	8500	81000	8.9
30	(A-13)	(38)	(B-11)	8900	84000	9.1
31	(A-13)	(13)	(B-11)	5800	88000	7.7
32	(A-13)	(45)	(B-11)	8100	82000	7.2
33	(A-13)	(49)	(B-11)	7500	89000	9.9
34	(A-13)	(51)	(B-11)	6000	60000	8.0
35	(A-13)	(53)	(B-11)	7100	95000	9.7
36	(A-13)	(55)	(B-11)	6900	91000	10.5
37	(A-13)	(8)	(B-1)	4500	85000	7.8
38	(A-13)	(8)	(B-4)	4100	58000	8.6
39	(A-13)	(8)	(B-9)	5000	80000	8.9
40	(A-13)	(8)	(B-12)	8000	85000	7.3
41	(A-13)	(8)	(B-13)	7500	106000	11.1
42	(A-13)	(8)	(B-15)	7000	120000	12.6
43	(A-13)	(8)	(B-16)	8200	89000	7.4
44	(A-13)	(8)	(B-18)	5500	70000	6.8
45	(A-13)	(8)	(B-20)	5900	78000	8.0
46	(A-13)	(8)	(B-21)	4300	45000	5.4
47	(A-13)	(8)	(B-22)	4000	32000	4.8
48	(A-13)	(8)	(B-23)	4500	38000	4.3
49	(A-13)	(8)	(B-24)	3300	36000	3.9
50	(A-12)	(8)	(B-14)	6000	81000	8.8
51	(A-8)	(48)	(B-18)	4100	66000	7.2

Luminescent brightness was measured when DC JV is applied to the device.

[0074]

#### Example 52

Onto a washed glass plate having an ITO electrode, positive hole-implanting material (A-13) was vacuum-deposited to form a positive hole-implanting layer having a thickness of 40 nm. Then, compound (8) as a luminous material was vacuum-deposited to form a luminous layer having a thickness of 40 nm. Onto the obtained luminous layer, compound (B-11) as an electron-implanting material was vacuum-deposited to form an electron-implanting layer having a thickness of 30 nm. Onto the obtained electron-implanting layer, an alloy obtained by mixing aluminum and lithium at a ratio of 50:1 was coated to give an electrode having a thickness of 150 nm to give an organic EL device. The obtained device gave luminescence of 8,000 cd/m<sup>2</sup> at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of 131,000 cd/m<sup>2</sup>, and a luminous efficiency of 13.8 lm/W.

[0075]

#### Example 53

An organic EL device was prepared in a manner similar to Example 52 except that a positive hole-implanting layer that was made of metal-free phthalocyanine and has a thickness of 5 nm was placed between an ITO electrode and compound (A-13). The obtained device gave luminescence of 10,000 cd/m<sup>2</sup> at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of 99,000 cd/m<sup>2</sup>, and a luminous efficiency of 10.2 lm/W.

[0076]

#### Example 54

An organic EL device was prepared in a manner similar to Example 48 except that a positive hole-implanting layer that was made of metal-free phthalocyanine and has a thickness of 15 nm was placed instead of compound (A-13). The obtained device gave

luminescence of 3,500 cd/m<sup>2</sup> at a direct current voltage of 5V, the highest brightness of 77,000 cd/m<sup>2</sup>, and a luminous efficiency of 5.8 lm/W.

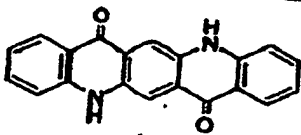
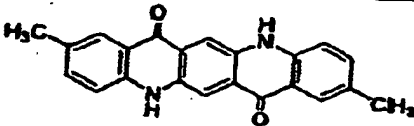
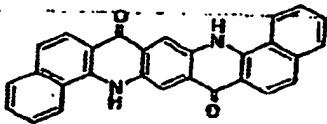
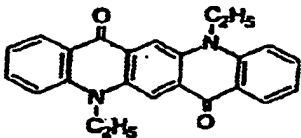
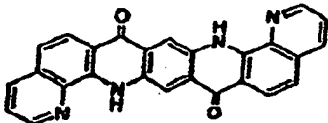
[0077]

#### Examples 56-64

Organic EL devices were prepared in a manner similar to Example 52 except that each of the luminous layers was used which was prepared by vacuum-depositing a mixture containing compound (8) and each of the compounds shown in Table 5 at a weight ratio of 100:1 and has a thickness of 20 nm. Luminous properties of the obtained devices are summarized in Table 6. Values of luminous brightness were measured at a direct current voltage of 5V. All the highest brightness were 10,000 cd/m<sup>2</sup> or higher. Objective luminous colors could be obtained.

[0078]

[Table 5]

Compounds	Formula
C-1	
C-2	
C-3	
C-4	
C-5	

[0079]

Compounds	Formula
C-6	
C-7	
C-8	
C-9	
C-10	

[0080]

[Table 6]

Embodiments	Doping material of Table 5	Luminescent brightness (cd/s <sup>2</sup> )	Max. luminescent brightness (cd/s <sup>2</sup> )	Max. Luminescence efficiency (lm/W)
55	(C-1)	8300	133000	14.0
56	(C-2)	7800	105000	12.8
67	(C-3)	8500	121000	14.1
58	(C-4)	8200	100000	10.8
59	(C-5)	7700	89000	9.9
60	(C-6)	4300	51000	7.8
61	(C-7)	5500	49000	8.1
62	(C-8)	6300	55000	8.9
63	(C-9)	4800	58000	7.7
64	(C-10)	5600	78000	7.9

[0081]

All the organic EL devices described in the present Examples could give luminous brightness values of 10,000 cd/m<sup>2</sup> or higher and high luminous efficiencies. In case the organic EL devices described in the present Examples were allowed to continuously luminesce at 3 mA/cm<sup>2</sup>, stable luminescence was observed for 1,000 h or longer and dark spots were seldom observed. The fluorescence quantum efficiency of the organic EL device material according to the present invention is extremely high, so that an organic EL device in which the organic EL device material was used permits bright luminescence at a low current-applying region. In addition, using a doping material together with a compound shown by general formula [1] could enhance the maximal luminous brightness and maximal luminous efficiency. In addition, luminous devices emitting red luminescence or blue luminescence could be obtained by adding a doping material giving red luminescence or blue luminescence to a compound shown by general formula [1] giving blue-green, green, or yellow luminescence.

[0082]

An organic EL device according to the present invention is provided for enhancing the luminous efficiency and luminous brightness and prolonging the life, not for limiting a luminous material, a doping material, a positive hole-implanting material, an electron-implanting material, a sensitizer, a resin, an electrode material and so on, all of which are used together, and a method for preparing the device and so on.

[0083]

[Effects of the Invention]

The organic EL devices prepared by using organic EL device materials according to the present invention gave higher luminous efficiencies, brighter luminescence, and longer lives than the conventional one. As described above, using a compound shown



in the present invention in a layer or more of an organic EL device has allowed to easily prepare an organic device having high brightness, high luminous efficiency, and long life.